

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/070999 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 9/04  
H01B 3/00, 7/02, 11/18 // C08L 27:12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001285
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 24 日 (24.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-16697 2004 年 1 月 26 日 (26.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社潤工社 (JUNKOSHA INC.) [JP/JP]; 〒309-1603 茨城県笠間市福田 9 6 1 番地 2 0 Ibaraki (JP).

BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野 隆義 (OHNO, Takayoshi) [JP/JP]; 〒309-1603 茨城県笠間市福田 9 6 1 番地 2 0 株式会社潤工社内 Ibaraki (JP), 山田 晋哉 (YAMADA, Shinya) [JP/JP]; 〒309-1603 茨城県笠間市福田 9 6 1 番地 2 0 株式会社潤工社内 Ibaraki (JP), 四ッ谷 昌人 (YOTSUYA, Masato) [JP/JP]; 〒309-1603 茨城県笠間市福田 9 6 1 番地 2 0 株式会社潤工社内 Ibaraki (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

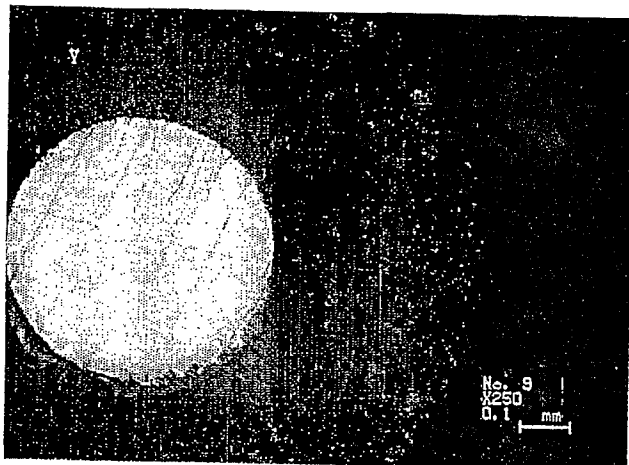
規則 4.17 に規定する申立て:

— AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS,

/ 続葉有 /

(54) Title: EXPANDABLE RESIN COMPOSITION, EXPANDED ARTICLE USING THE SAME AND COAXIAL INSULATED CABLE

(54) 発明の名称: 発泡樹脂組成物、それを用いた発泡体および同軸絶縁ケーブル



(57) Abstract: An expandable composition which comprises a fluororesin and an electrically insulating whisker; an expanded article which is provided by a method comprising mixing the expandable composition with an expanding agent and effecting expansion; and a coaxial insulated cable which comprises a central electroconductive material and, arranged around the central material, an insulator layer comprising the above expanded article. The expandable fluororesin composition can form bubbles, through the expansion, having a reduced diameter and thus the above expanded article can have bubbles being reduced in the diameter thereof.

(57) 要約: 発泡性組成物において、フッ素樹脂、および電気絶縁性ウィスカーを含有させた発泡性組成物を作成し、この発泡性組成物を発泡剤を混合して発泡させることにより、発泡する気泡の径が小さなフッ素樹脂組成物を提供することができ、発泡した発泡体の気泡径を小さくすることができ、またこの発泡体からなる絶縁体層を中心導体の周囲に配した同軸絶縁ケーブルを提供することができる。



IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特  
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG)の指定のための出願し及び特許を与  
えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))  
— すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を  
主張する出願人の資格に関する申立て (規則4.17(iii))  
— USのみのための発明者である旨の申立て (規則  
4.17(iv))

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

- 国際調査報告書

## 明細書

発泡樹脂組成物、それを用いた発泡体および同軸絶縁ケーブル

## 5 技術分野

フッ素樹脂を含有した組成物を発泡した発泡体は、同軸絶縁ケーブルの導体の絶縁層をはじめ絶縁体層、緩衝体層として用いられている。同軸絶縁ケーブルを例に挙げると、中心導体の周囲に設ける絶縁層としてフッ素樹脂を含有した発泡体とした場合には、発泡体層を形成しない場合に比べて誘電率が小さなものが得られるので、信号の高速伝送が可能で、電気信号の減衰が小さく特性が優れたケーブルを得ることができる。

## 背景技術

発泡体層の形成は、フッ素樹脂等の組成物を溶融して成形する際に同時に発泡させることによって形成することが行われており、フッ素樹脂を含有した組成物の発泡においては、発泡剤として窒素等の気体を用い、発泡核剤としては窒化ホウ素が用いられている。発泡体層の誘電率は、発泡体層の気孔率に左右されるので、気孔率を大きくして誘電率の小さな発泡体層が求められている。

発泡核剤として使用する窒化ホウ素は、吸湿性がなく、また電気的特性に悪影響を及ぼさないものであって、同軸絶縁ケーブルの絶縁用発泡体層を形成する際に用いられる発泡核剤としては好適な成分であるが、形成される気泡が大きく、とくに中心導体の線径が小さく絶縁層の厚みの薄い同軸絶縁ケーブルに要求される微細な気泡の形成には不十分なものであり、より微細な気孔を形成可能な発泡組成物および発泡体が求められていた。

## 発明の開示

本発明は、フッ素樹脂を含有した発泡体において、大きな気孔率で微細な気泡の形成可能な発泡用組成物、発泡体および同軸絶縁ケーブルを提供することを課題とするものである。

本発明の課題は、発泡性組成物において、フッ素樹脂、および電気絶縁性ウイスキーを含有する発泡性組成物によって解決することができる。

電気絶縁性ウイスキーが、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸マグネシウム、チタン酸カリウム、窒化ケイ素から選ばれる少なくとも一種である前記の発泡性組成物である。

また、合成樹脂発泡体において、フッ素樹脂および電気絶縁性ウイスキーを有する組成物を発泡剤を混合して発泡させた発泡体である。

また、同軸絶縁ケーブルにおいて、中心導体の周囲にフッ素樹脂および電気絶縁性ウイスキーを含有する組成物を発泡させた発泡体からなる絶縁体層を有する同軸絶縁ケーブルである。

本発明の発泡性組成物は、フッ素樹脂を含有した発泡性組成物を、ウイスキーを発泡核剤として発泡を行ったものであり、形成された発泡体は微細な気泡を有するものであり、発泡体層の厚みが薄い場合にも、機械的、電氣的に安定した性能の発泡体層が得られるので、高信頼性を要求される同軸絶縁ケーブル用の絶縁層として有用な発泡体を提供することが可能となる。

## 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例を説明する顕微鏡写真である。  
第2図は、本発明の比較例を説明する顕微鏡写真である。  
第3図は、本発明の比較例を説明する顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明による実施態様について述べる。

本願の発明は発泡核剤として、電気絶縁性ウイスキーを用いることに  
5 よって、窒化ホウ素粒子を発泡核剤とした場合に比べて微細な独立気泡  
を有する発泡体を得られることを見いだしたものである。

すなわち、これまで発泡核剤として用いられていた窒化ホウ素は、粒  
子状、鱗片状粒子が用いられていたが、意外にもひげ状の絶縁性のウイ  
スキーを用いることによって発泡率が大きくて微細な気泡を形成するこ  
10 とが可能であることを見いだしたものである。

本発明において発泡核剤として使用可能なウイスキーとしては、電気  
的特性に影響を及ぼさない絶縁性のセラミック系のウイスキーを用いる  
ことができる。

具体的には、ホウ酸アルミニウムウイスキー、ホウ酸マグネシウムウ  
15 イスキー、チタン酸カリウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキーから選  
ばれるウイスキーを挙げることができ、これらの一種もしくは複数種を  
混合して使用することができる。例えば、ホウ酸アルミニウムウイスカ  
ーとしては、四国化成製のアルボレックスY（個数平均径0.5～1  $\mu$   
m 個数平均長さ10～30  $\mu$ m）が挙げられる。また、チタン酸カリ  
20 ウムウイスキーとしては、大塚化学製のティスモD（個数平均径 0.  
2ないし0.5  $\mu$ m 個数平均長さ10～20  $\mu$ m）を挙げることがで  
きる。

また、発泡組成物中の絶縁性ウイスキーは、発泡組成物中に0.1な  
いし5質量%とすることが好ましく、0.1ないし1質量%とすること  
25 がより好ましい。

絶縁性ウイスキーの量が0.1質量%よりも少ない場合には発泡率が

低下するので好ましくなく、5質量%よりも多い場合には気泡が大きくなり、電気的特性を低下させる原因となるので好ましくない。

また、本発明に用いる電気絶縁性ウィスカーは、アスペクト比が10～100程度であり、直径が0.1  $\mu\text{m}$ ～1  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、  
5 これよりも大きなウィスカーでは、微細な気泡の形成ができなくなる。

また、本発明の発泡用組成物、および発泡体に用いるフッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロプロピルビニルエーテル共重合体等のテトラフルオロエチレン-アルキルビニルエーテル共重合体、エ  
10 チレン-テトラフルオロエチレン-ペルフルオロブチルエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン等の熱可塑性フッ素樹脂を挙げることができる。

また、本発明の発泡体の発泡は、溶融した組成物中に窒素等の気体を発泡剤として注入したり、あるいは加熱によって熱分解して気体を発生  
15 する発泡性物質等を発泡樹脂組成物に混合することによって行っても良い。

以下に実施例、比較例を示し本発明を説明する。

#### 実施例 1

20 テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニル共重合体（三井・デュポンフロケミカル製 FEP 5100J）99.5質量%、ホウ酸アルミニウムウィスカー（四国化成製 アルボレックスY）0.5質量%を含有する組成物を、押出機においてダイの温度380℃において押出成形し、0.52 MPaの窒素を注入し、押出機に取り付けたヘッド  
25 を走行する直径0.511 mmの銀めつき軟銅線上に発泡成形によって外径1.44 mmの発泡体層を形成し、同軸絶縁ケーブル用の中心導体

の周囲に発泡体層による被覆体を形成した。得られた発泡体層の静電容量を測定し、以下の式 1 によって、誘電率  $\epsilon$  を求め、得られた誘電率に基づいて気孔率  $V$  (%) を求めた。

$$\text{式 1} \quad \epsilon = (C \times 10^9 (D/d)) / 24.16$$

5      ここで、 $C$  : 1 m 当たりの静電容量 (pF)

$D$  : 外径 (mm)

$d$  : 導体の径 (mm)

$$\text{式 2} \quad V = (1 - 10^{\log \epsilon / \log \epsilon_f}) \times 100$$

ここで、 $\epsilon_f$  : 発泡体層を構成する組成物の発泡前の誘電率

10      単位長さ当たりの静電容量 : 75.2 pF/m、誘電率  $\epsilon$  は 1.400、気孔率は、54.6%であった。

また、得られた中心導体の被覆体をその軸に垂直な面で切断し、断面を顕微鏡で観察し、顕微鏡写真を第 1 図に示す。

任意に抽出した 50 個の気泡の平均径は、24.2  $\mu$ m であった。

15

#### 比較例 1

実施例 1 において用いた発泡用組成物を、窒化ホウ素粒子を発泡剤として混合したフッ素樹脂組成物 (デュポン製 FR5030) に変えた点を除いて同様にして発泡体層を有する中心導体の被覆体を作製し、実施例 1 と同様にして静電容量を測定した。静電容量 77 pF/m、誘電率  $\epsilon$  は 1.434、気孔率は、51.4%であった。

20

また、得られた中心導体の被覆体をその軸に垂直な面で切断し、断面を顕微鏡で観察し、顕微鏡写真を第 2 図に示す。

任意に抽出した 50 個の気泡の平均径は、41.7  $\mu$ m であった。

25

#### 比較例 2

実施例 1 において用いたホウ酸アルミニウムウィスカーをホウ酸アルミニウム粒子（四国化成製アルボライト 0 3 T 個数平均粒径  $3 \mu\text{m}$ ）に変えた点を除いて同様にして発泡体層を有する中心導体の被覆体を作製し、実施例 1 と同様にして静電容量を測定した。静電容量  $78.5$  pF/m、誘電率  $\epsilon$  は  $1.462$ 、気孔率は、 $48.8\%$ であった。

また、得られた中心導体の被覆体をその軸に垂直な面で切断し、断面を顕微鏡で観察し、顕微鏡写真を第 3 図に示す。

以上の実施例、比較例で示すように、本発明のウィスカーを発泡核剤として形成した発泡体層は、誘電率が低く、窒化ホウ素等の粒子を用いた場合に比べて気孔径の小さな発泡体を形成することができる。

#### 産業上の利用可能性

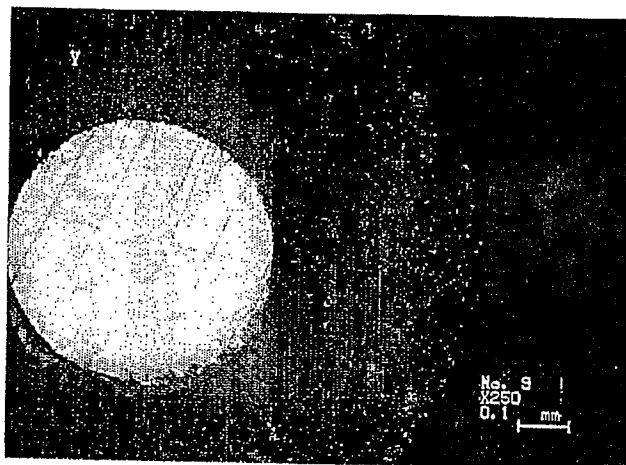
本発明の発泡性組成物は、フッ素樹脂を含有した発泡性組成物をウィスカーを発泡核剤として含有しており、それを発泡させた発泡体は微細な気泡を有するものであり、発泡体層の厚みが薄い場合にも、機械的、電氣的に安定した性能の発泡体層が得られるので、高信頼性を要求され、また線径が細い同軸絶縁ケーブルの絶縁層として好適である。



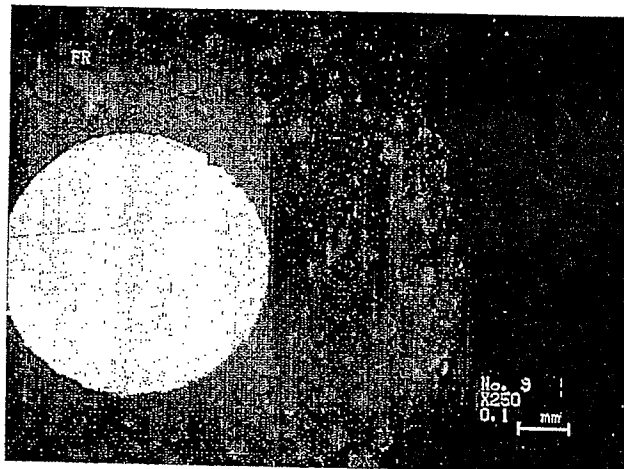
## 請求の範囲

1. 発泡性組成物において、フッ素樹脂、および電気絶縁性ウイスキーを  
5 含有することを特徴とする発泡性組成物。
2. 電気絶縁性ウイスキーが、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸マグネシウム、  
チタン酸カリウム、窒化ケイ素から選ばれる少なくとも一種であることを  
特徴とする請求項 1 記載の発泡性組成物。
3. 合成樹脂発泡体において、フッ素樹脂および電気絶縁性ウイスキーを  
10 有する組成物を発泡剤を混合して発泡させたことを特徴とする発泡体。
4. 同軸絶縁ケーブルにおいて、中心導体の周囲にフッ素樹脂および電気  
絶縁性ウイスキーを含有する組成物を発泡させた発泡体からなる絶縁体層  
を有することを特徴とする同軸絶縁ケーブル。

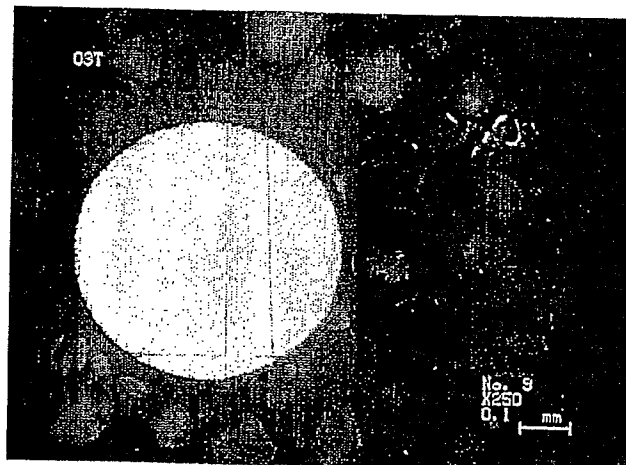
第1図



第2図



第3図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001285

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08J9/04, H01B3/00, 7/02, 11/18//C08L27:12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08J9/04, H01B3/00, 7/02, 11/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 4-279639 A (Nitto Denko Corp.), 05 October, 1992 (05.10.92), Claims; Par. Nos. [0008] to [0009] (Family: none)	1-3 4
X A	JP 8-291253 A (Toray Industries, Inc.), 05 November, 1996 (05.11.96), Claims; Par. Nos. [0027], [0030] (Family: none)	1-3 4
A	JP 2001-31792 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), Claims & US 6492596 B1	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 April, 2005 (12.04.05)Date of mailing of the international search report  
26 April, 2005 (26.04.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001285

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-143921 A (Daikin Industries, Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims & US 6245845 B1	1-4
A	JP 2003-261705 A (Nichias Corp.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims (Family: none)	1-4